

# 9

Below is Table 1 showing the result that we performed 100,000<sup>th</sup> evaluation by mounting NP-3525, the copying machine produced by Canon, in that the above electrophotosensitive conductor is improved in order that the blade approaching amount is 1.0mm and the cleaning roller relative speed is 106%.

Table 1

After 100,000 copying operation	Potential transfer $\Delta V_D / \Delta V_L / \Delta V_R (V)$	Shavings of photosensitive member, ( $\mu m$ )	Pausing memory	
			$\Delta V_R$ (V)	image density change
Comparative example 1 (Photosensitive member 1)	-20/+30/+30	1.5	-10	None
Comparative example 1 (Photosensitive member 2)	-50/+140/+100	2.0	-10	None
Comparative example 2 (Photosensitive member 3)	-100/+60/+50	8.0	-30	Yes A Little
Comparative example 3 (Photosensitive member 4)	-40/+30/+20	1.9	-30	Yes

In Table 1, the potential regulation means to set, at the initial durability, that dark potential ( $V_D$ ) is -650V, light potential ( $V_L$ ) is -150V, and residual potential ( $V_R$ ) is -10V at that time and further represents the changing amount of absolute value after 100,000<sup>th</sup> copying operation. Further, the pausing memory represents a image density change of the part directly performed by corona charging and the other part after 100,000<sup>th</sup> operation and 10 minutes since the rotation of the electrophotosensitive conductor, or the change amount of potential ( $V_D$ ).

⑫ 特許公報(B2) 平5-60859

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 03 G 5/05

識別記号 庁内整理番号  
1 0 4 B 8305-2H

⑭ 公告 平成5年(1993)9月3日

請求項の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-106462

⑰ 公 開 平1-276147

⑱ 出 願 昭63(1988)4月27日

⑲ 平1(1989)11月6日

⑳ 発 明 者 角 野 文 男 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉑ 発 明 者 梶 村 昇 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉒ 発 明 者 永 原 晋 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉓ 発 明 者 弘 正 明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉔ 発 明 者 川 守 田 陽 一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉕ 発 明 者 中 川 勝 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉖ 発 明 者 吉 田 晃 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉗ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
㉘ 代 理 人 弁理士 丸 島 徹 一  
㉙ 審 査 官 菅 野 芳 男  
㉚ 参 考 文 献 特 開 昭60-129751 (JP, A) 特 開 昭60-188956 (JP, A)  
特 開 昭61-156052 (JP, A) 特 開 昭61-156131 (JP, A)

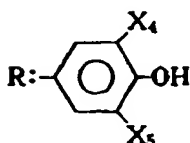
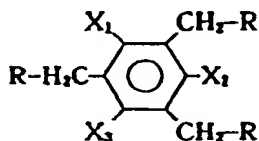
1

2

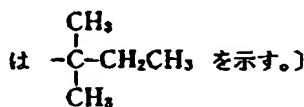
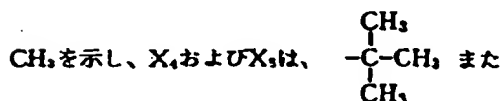
① 特許請求の範囲

1 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、表面層が、滑材粉体と、酸化電位0.6V以上の電荷輸送物質と、

一般式(I)



(ただし、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>は、-Hまたは-



5 で示される化合物とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

2 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層との積層構造を有しており、かつ電荷発生層上に電荷輸送層が塗設されている特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

3 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層との積層構造を有しており、かつ電荷輸送層上に電荷発生層が塗設されている特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

15 4 前記感光層が電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する単一層からなる特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

5 前記滑材粉体がフッ素系樹脂粉体、ポリオレフィン系粉体、フッ化カーボン粉体である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

## 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、CRTプリンター、電子写真製版システムなどの電子写真応用分野に広く用いることのできる耐久性の優れた電子写真感光体に関する。

## 〔従来の技術〕

電子写真感光体の光導電材料として、近年種々の有機光導電材料の開発が進み、特に電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離感光体は既に実用化され複写機やプリンターに搭載されている。しかしながら、これらの感光体は一般的に耐久性が低いことが一つの大きな欠点であるとされてきた。耐久性としては感度、残留電位、荷電能、画像ボケなどの電子写真物性面の耐久性及び摺擦による感光体表面の摩耗やひっつき傷などの機械的耐久性に大別され、いずれも感光体の寿命を決定する大きな要因となっている。このうち電子写真物性面の耐久性、特に画像ボケに関してはコロナ帯電器から発生するオゾン、 $\text{NO}_x$ 等の活性物質により感光体表面層に含有される電荷輸送物質が劣化することが原因であることが知られている。また機械的耐久性に関しては感光層に対して紙、ブレード/ローラー等のクリーニング部材、トナー等が物理的に接触して摺擦することが原因であることが知られている。

電子写真物性面の耐久性を上昇させるためには、オゾン、 $\text{NO}_x$ 等の活性物質により劣化されにくい電荷輸送物質を用いることが重要であり、酸化電位の高い電荷輸送物質を選択することが知られている。また機械的耐久性を向上させるためには紙やクリーニング部材による摺擦に耐えるために、表面の潤滑性を上げ摩擦を小さくすること、トナーのフィリング融着等を防止するために表面の離型性をよくすることが重要であり、特

開昭56-25746号公報、特開昭56-25749号公報、特開昭61-123850号公報などに記載されているように、フッ素系樹脂粉体、フッ化黒鉛、ポリオレフィン系樹脂粉体などの滑材を表面層に配合することが知られている。

更に、特開昭63-30850号公報によれば上記の対策を組み合わせることが提案されており、これによって、耐久性が向上し、感光体寿命が大きく延びることが明らかになった。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、感光体寿命が大きく延びたことに伴って、新たな問題として、感光体休止メモリー現象が発生し易くなることが判明した。

休止メモリー現象とは、基本的にはコロナ生成物による劣化現象の一つであるが、コピー終了後感光体の回転が停止しコロナ帯電器の直下近傍にとまった部分の荷電能が低下し、正現像の場合だとその部分だけ画像濃度が下り、画像上に白ヌケが発生し、反転現像だと画像濃度が上り、画像上に黒オビが発生する現象である。この現象は長期間感光体を使用した後に発生し易く、上記の対策で感光体寿命が延びたことにより目立つて来る。

このような現象に対して画像形成装置本体の吸排気機構や帯電器形状を改良することにより、若干の改善は見られるが完全ではなく、特に小型コピー装置、カートリッジタイプの感光体を有するコピー装置においては問題となっているのが現状である。

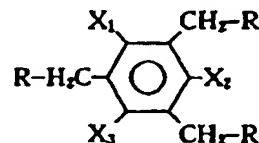
すなわち本発明の目的は、前述の電子写真物性的耐久性と機械的耐久性を備え、かつ実際の画像形成装置内での使用に際し、休止メモリー現象を生じない感光体を提供することにある。

また、本発明の目的は、電位変動の少ない、常に安定した高品質の画像を得ることができる感光体を提供することにある。

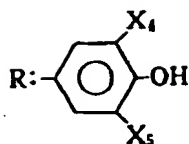
## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、かかる目的に従って鋭意検討を重ねた結果、滑材粉体と、酸化電位が0.6V以上の電荷輸送物質と、一般式(I)で表わされる化合物を含有する表面層を有する感光体が前述の要求に答える性能を有することを見出した。

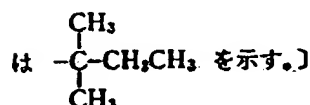
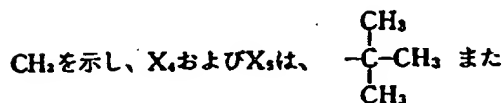
すなわち、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、表面層が、滑材粉体と、酸化電位0.6V以上の電荷輸送物質と、一般式(I)



5



〔ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ および $X_3$ は、 $-H$ または $-$



で示される化合物とを含有することを特徴とする 15  
電子写真感光体である。

本発明においては、滑材粉体を添加することにより、表面層の滑り性や耐摩耗性、附着物に対する離型性など機械的特性を向上させ、また、酸化電位0.6V以上の高酸化電位の電荷輸送物質を使用することにより、コロナ生成物に対する耐性を改善し、感度低下、残留電位上昇、画像ボケといった電荷輸送物質の劣化に伴う弊害を防止し、電子写真特性の安定化をはかるものである。さらに、これらの手段によつて感光体寿命が延びることにより新たに発生する感光体休止メモリー現象を、本発明においては一般式(I)の化合物により防止するものである。

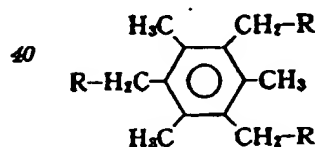
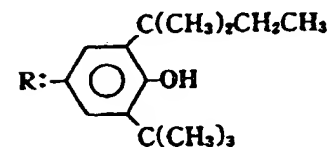
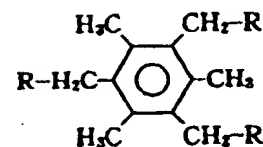
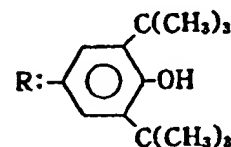
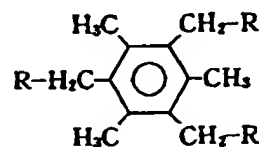
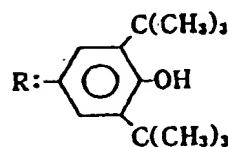
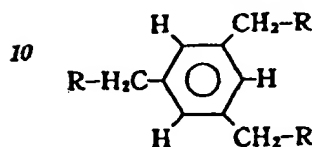
本発明に用いる滑材粉体としては、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ 30  
化エチレンプロピレン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂及びそれらの共重合体のようなフッ素系樹脂粉体、あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリヘキセン及びそれらの共重合体のようなポリオレフィン系樹脂粉体、さらにはフッ化黒鉛粉体といったものが挙げられ2種以上組み合わせてもよい。これらの中でも、滑り性、耐摩耗性、離型性の点から、四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

本発明に用いる酸化電位が0.6V以上の電荷輸送物質としては、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、カルバゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系

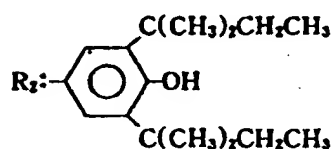
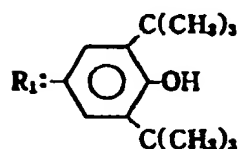
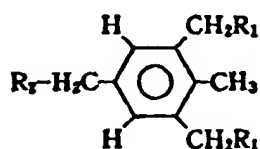
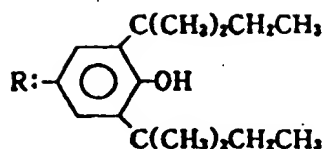
6

化合物、トリアリールメタン系化合物、ポリアリールアルカン類等から選択される。また、電荷輸送材料は2種以上組み合わせてもよい。酸化電位は高いほど耐久性能は向上し、特に酸化電位が 5 0.7V以上になるとその効果はより顕著なものになる。

本発明に用いられる一般式(I)で示される化合物としては、例えば以下のものが挙げられる。



7



これらの化合物は、プラスチックやゴムなどのラジカル捕獲剤または酸化防止剤として知られているフェノール誘導体のうちの1つである。これらの化合物は2種以上組み合わせてもよい。

本発明における表面層は、感光層が導電性支持体上に電荷発生層、および電荷輸送層をこの順で積層した構造である場合には電荷輸送層であり、また、電荷輸送層上に電荷発生層を積層した構造の場合には電荷輸送物質を含有する電荷発生層であり、また電荷発生物質と電荷輸送物質を同一層中に混合した単層構造の場合には、この単層である。

電荷輸送物質は一般に低分子量であるためそれ自体では成膜できず滑材粉体を分散させた感光層を形成するには成膜性を有する樹脂をバインダーとして使用する。バインダー樹脂は成膜性のある高分子化合物であればよいが、単独でもある程度の硬さを有すること、キャリア輸送を妨害しないことなどの点からポリメタクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリスルホンなどが好ましい。滑材粉体の含有量は感光層の表面層構成材料に対して1~30重量%が適当であり、特に2~20重量%が好ましい。

8

含有率が1重量%未満では滑材粉体分散による表面改質効果が十分でなく、一方30重量%を超えると光透過性が低下し、更にキャリアの移動性も低下する。

- 5 前記一般式(I)で示される化合物の添加量は、感光層の表面層構成材料100重量部に対して、0.1重量%~30重量%が適当であり、特に0.2重量%~10重量%が好ましい。添加量が0.1重量%未満だと休止メモリー防止効果が十分でなく、30重量%を超えると残留電位の上昇を招きやすい。

本発明の電子写真感光体を製造する場合、導電性支持体としては、支持体自体が導電性をもつものの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス等を用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金等を真空蒸着法によって被膜形成した層を有するプラスチック、導電性粒子を適当なバインダーとともにプラスチックや前記導電性支持体の上に被膜した支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した支持体や導電性ポリマーを有するプラスチック等を用いることができる。

導電性支持体と感光層の間に、バリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は0.1~40 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.3~3 $\mu\text{m}$ が適当である。

電荷発生物質としてセレン-テルル、ビリリウム、チオビリリウム系染料、フクロシアニン系染料、アントアントロン染料、ジベンズピレンキノリン染料、ピラントロン染料、トリスアゾ染料、ジスアゾ染料、アゾ染料、インジゴ染料、キナクリドン系染料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができ、適当な分光感度を得るために種々の電荷発生物質を混合して用いることも可能である。

滑材粉体の分散法としては一般的な分散手段、即ちホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動

ミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどを用いることが出来る。適当な溶剤に溶解したバインダーに滑材粉体を加えた後、上記分散法により分散する。これをバインダーと電荷輸送物質と前記一般式(I)で表わされる化合物とを溶剤に溶解した溶液に適量混合することにより滑材を含有する表面層塗布液が得られる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法等のコーティング法を用いて行うことができる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30℃～300℃で5分～2時間の範囲の時間で静止または送風下で行うことができる。

本発明における酸化電位は、飽和カロメル電極を参照電極、0.1N(n-Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>アセトニトリル溶液を電界液として用い、ポテンシャルスイーパーによって作用電極の電位をスイープし、得

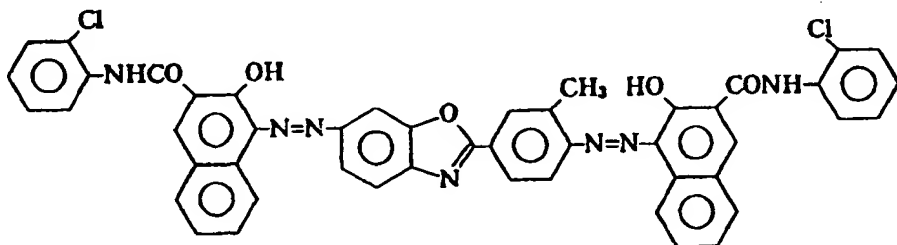
られた電流-電位曲線のピーク位置をそのまま酸化電位の値として求めた。

詳しくは、サンプルを0.1N(n-Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>アセトニトリル溶液の電解液に5～10mmol%の濃度になるように溶解する。そして、このサンプル溶液に電圧を加え、低電位から直線的に電圧を変化させたときの電流変化を測定し、電流-電位曲線を得る。この電流-電位曲線における電流値の第1変曲点に対応した電位値を本発明における酸化電位とした。

#### 実施例 1

80φ×360mmのアルミニウムシリンドラーを導電性支持体とし、これにポリアミド樹脂(商品名:アミランCM-8000、東レ製)の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、1μm厚の下引き層をもうけた。

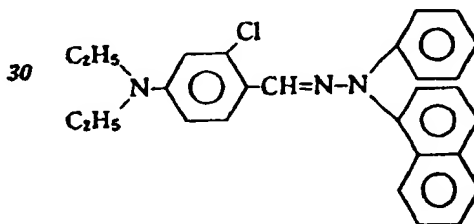
次に下記構造式のジスアゾ顔料を10部(重量



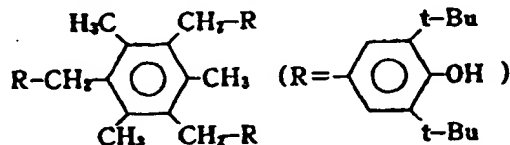
部、以下同様)、ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBXL、積水化学製)6部およびシクロヘキサノン100部を1φガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。この分散液にテトラヒドロフラン50～100(適宜)部を加えて下引き層上に塗布し、100℃、5分間の乾燥をして0.15μm厚の電荷発生層を形成した。

次に、ポレオレフィン系の滑材粉体としてポリエチレン樹脂粉体(商品名フローセン13142製鉄化学製)、電荷輸送物質として下記構造式の酸化

※電位0.67(V)の化合物、



下記構造式の化合物、



(IRGANOX1330:日本チバガイギー製)及び結着剤バインダーとしてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(帝人化成製)を用意し

た。まず、ポリカーボネート樹脂20部と上記電荷輸送物質20部、及び同じく上記休止メモリー対策用化合物0.2部をモノクロルベンゼン100部に溶解

11

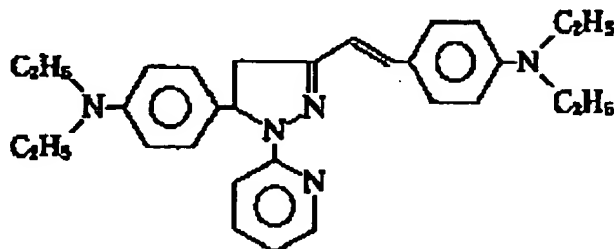
12

し、これに上記ポリエチレン樹脂粉体6部を加えステンレス製ボールミルで50時間分散し、さらにジクロルエタン20部を加えて電荷輸送層塗布液を作成した。この液を前記発生層上に塗布し、100\*

\*℃で90分間熱風乾燥して20 $\mu$ m厚の電荷輸送層を形成し、感光体1を製造した。

比較例 1

電荷輸送物質として下記構造式



の酸化電位0.54Vの化合物を用いる以外は実施例1と同様に感光体2を製造した。

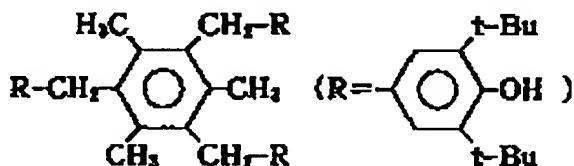
比較例 2

滑材粉体としてポリエチレン樹脂粉体を添加し\*

\*ない以外は実施例1と同様に感光体3を製造した。

比較例 3

休止メモリー対策用化合物・



を添加しない以外は実施例1と同様に感光体4を製造した。

以上の感光体に対して、ブレード侵入量1.0mm、クリーニングローラー相対速度106%になる様に改造したキヤノン製複写機NP-3525に搭載して10万枚耐久評価を行った結果を第1表に示す。

第 1 表

10万枚耐久後	電位変動 $\Delta V_0/\Delta V_L/\Delta V_R$ (V)	感光体の削れ ( $\mu$ m)	休止メモリー	
			画像濃度変化	$\Delta V_0$ (V)
実施例1 (感光体1)	-20/+30/+30	1.5	なし	-10
比較例1 (感光体2)	-50/+140/+100	2.0	なし	-10
比較例2 (感光体3)	-100/+60/+50	8.0	ややあり	-30
比較例3 (感光体4)	-40/+30/+20	1.3	あり	-80

第1表において電位変動とは耐久初期に暗部電位 ( $V_0$ ) を-650V、明部電位 ( $V_L$ ) を-150V、そのときの残留電位 ( $V_R$ ) を-10Vに設定し、

10万枚耐久後の絶対値の変化分を示したものである。また休止メモリーとは10万枚耐久後感光体の回転を停止し10時間後のコロナ帯電器直下部分と他の部分との画像濃度変化、あるいは電位 ( $V_0$ ) の変化分で表現したものである。

第1表より、実施例1の感光体は10万枚耐久後も電位変動、表面層の削れ共に小さく、休止メモリーも生じず実用上高耐久性を示している。それに対して、比較例1の低酸化電位の電荷輸送物質を使用したものは、電位変動が大きく、比較例2の滑材を使用しないものについては表面層の削れが非常に大きく、それに伴って電位変動が生じている。また、感光体表面には傷も発生しており画像上にもそれが現われている。更に、比較例3の休止メモリー対策用化合物を添加していない感光体においては、電位変動、削れに対しては実施例1と同様に優れているが、休止メモリーが電位で90Vも生じ、画像としてもはつきりと認められる。

実施例 2

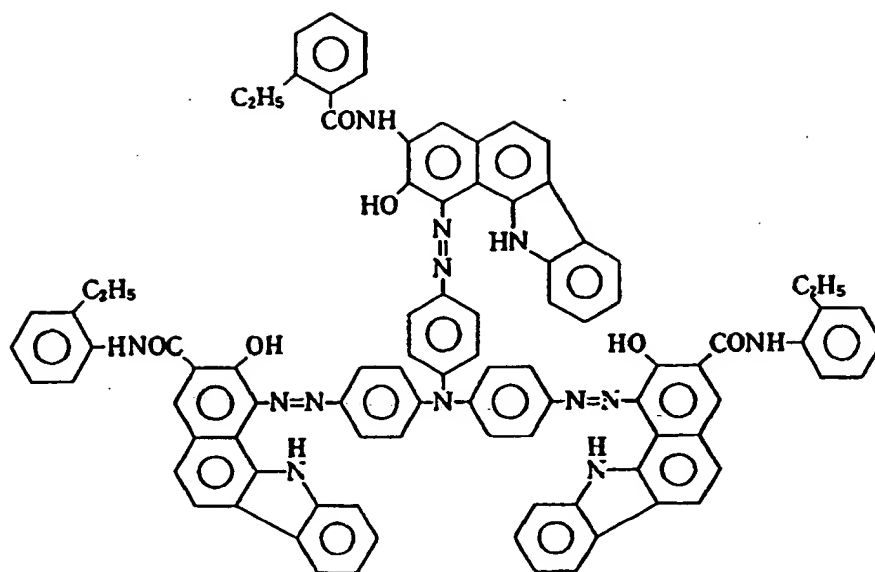
導電性支持体として80 $\phi$ ×360mmのアルミニウムシリンダーを用い、これにポリアミド樹脂(商品名: アミランCM-8000、東レ製)の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、0.5 $\mu$ m厚の下引き

13

14

層を設けた。

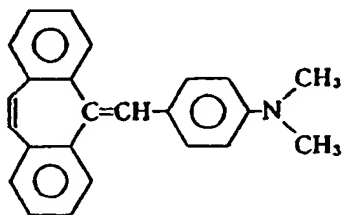
次に下記構造式のトリスアゾ顔料を10部



ポリビニルブチラール樹脂（商品名：エスレック BL-S、積水化学製）6部、及びシクロヘキサノン50部をガラスビーズを用いたサンドミル装置で分散した。この分散液にメチルエチルケトン100部を加えて下引き層上に塗布し、 $0.2\mu\text{m}$ 厚の電荷発生層を形成した。

次に、フッ素系樹脂粉体として四フッ化エチレン樹脂粉体（商品名：ルブロンL-2ダイキン工業製）、電荷輸送物質として下記構造式の化合物

20（酸化電位0.81(V)、休止メモリー対策用化合物として第2表に示す化合物、及び結着剤バインダーとしてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）を準備した。





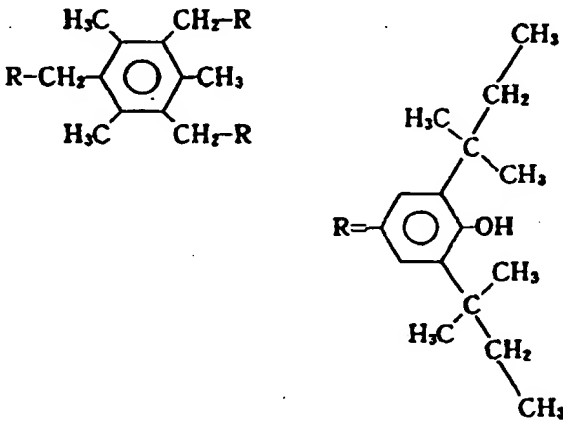
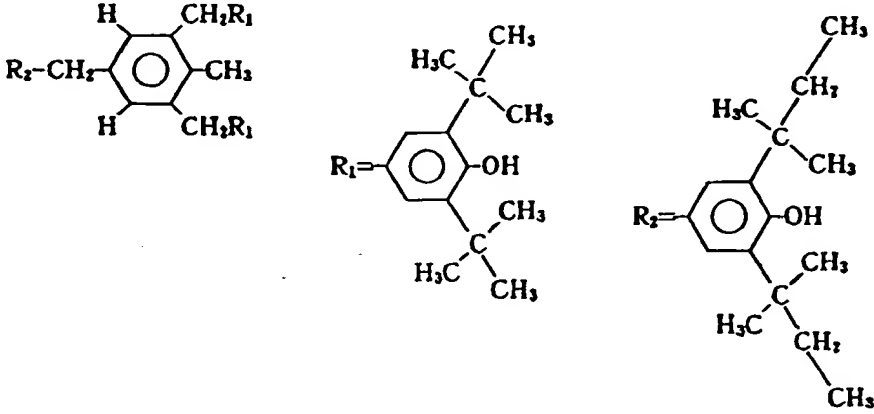
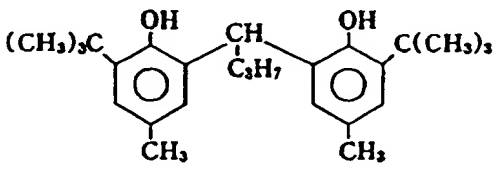
15

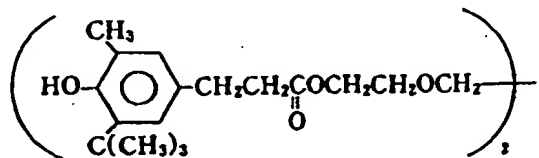
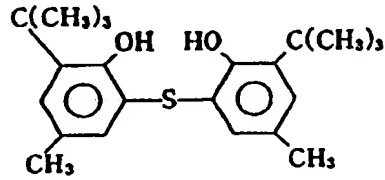
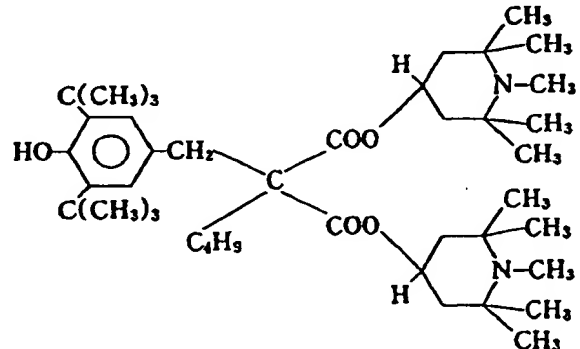
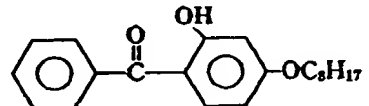
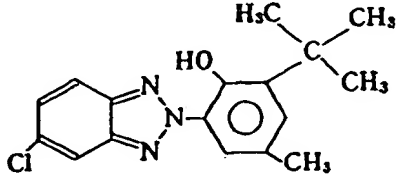
16

第

2

表

添加化合物No.	構造
1	
2	
3	 <p>(Sunilizer BBP: 住友化学製)</p>

添加化合物No.	構 造
4	 <p>(IRGANOX 245: 日本チバ・ガイギー製)</p>
5	 <p>(IRGANOX 1081: 日本チバ・ガイギー製)</p>
6	 <p>(TINUVIN 144: 日本チバ・ガイギー製)</p>
7	 <p>(Sunisorb 130: 住友化学製)</p>
8	 <p>(Sunisorb 300: 住友化学製)</p>

以下、電荷輸送物質20部、結着剤バインダー20部を用い実施例1と同様な方法により第2表に挙

げた化合物を用いて感光体を製造した。フツ素系樹脂粉体の添加量は2部であり、休止メモリー対策用化合物の添加量0.2部であるが化合物No.1については0.05部（表面層構成材料100重量部に対して0.125重量%に相当）、0.1部（0.25重量%相当）、0.5部（1.25重量%相当）、1.0部（2.5重量%相当）、4.0部（100重量%相当）の5水準である。

以上の感光体について評価した結果を第3表に示す。評価には、発振波長780nmの半導体レーザー\*

を搭載し、侵入量0.1mmのクリーニングブレードを有し、トナーとキャリアより成る2成分現像剤を用いたイメージスキャン反転現像方式のレーザービームプリンタを用いた。上表において電位変動とは耐久初期に暗部電位を-600V、明部電位を-150V、そのときの残留電位が-10Vという状態に設定し、10万枚耐久後の絶対値の変化分を示したものである。また休止メモリーに関しては実

第

3

表

感光体No.	化合物No.	添加量 (重量%)	電位変動 $\Delta V_0 / \Delta V_L / \Delta V_R$ (V)	感光体の割れ ( $\mu\text{m}$ )	休止メモリー	
					画像濃度変化	$\Delta V_0$ (V)
5	1	0.125	-70/-50/+10	1.3	なし	-30
6	1	0.25	-100/-40/+10	1.5	なし	-10
7	1	1.25	-70/-40/+10	1.5	なし	0
8	1	2.5	-70/-30/+20	1.7	なし	-20
9	1	10.0	-60/+40/+40	2.0	なし	-10
10	2	0.5	-70/-50/+30	1.5	なし	-10
11	3	0.5	-100/-60/+20	1.7	あり	-60
12	4	0.5	-60/-40/+10	1.5	あり	-60
13	5	0.5	-70/+20/+50	1.5	あり	-80
14	6	0.5	+50/+200/+160	1.7	あり	-40
15	7	0.5	-100/-50/+20	1.5	あり	-100
16	8	0.5	-10/+150/+100	1.5	あり	-60
Ref	なし		-80/-50/+10	1.5	あり	-120

施例1と同じ測定法であるが、反転現像であるため画像濃度変化は実施例1とは逆に濃度上昇の方向で現われる。

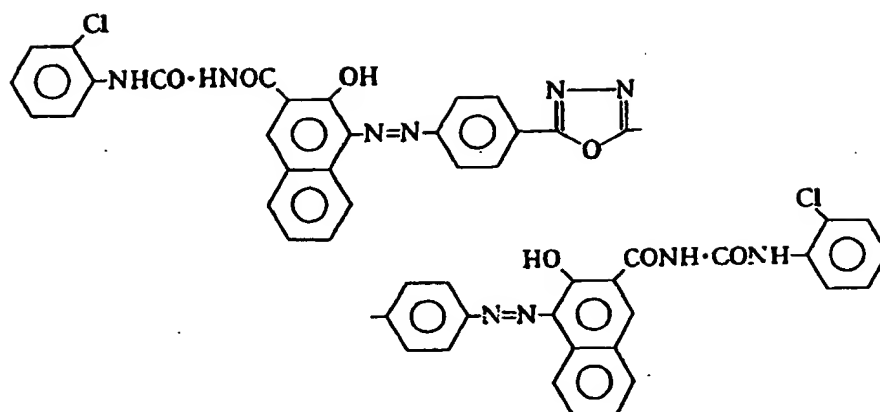
第3表よりわかる様に、本発明記載の構造を有する化合物を添加した系は明らかに他の構造の添加物より休止メモリーに対する防止効果が優れ、かつ電位変動等の悪影響が少ない。

#### 実施例 3

80φ×360mmのアルミニウムシリンダーを導電性支持体とし、これにポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-8000東レ製）の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、1μm厚の下引き層を設けた。次に下記構造式のジスアゾ顔料を10部

21

22



ポリビニルブチラール樹脂（商品名：エスレック BL-S、積水化学製）6部、及びシクロヘキサノン50部をガラスビーズを用いたサンドミル装置で分散した。この分散液にメチルエチルケトン100部を加えて下引き層上に塗布し0.2 $\mu$ m厚の電荷発生層を形成した。

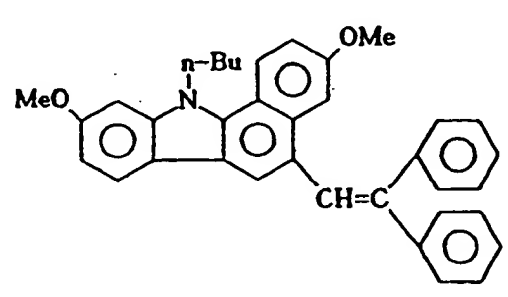
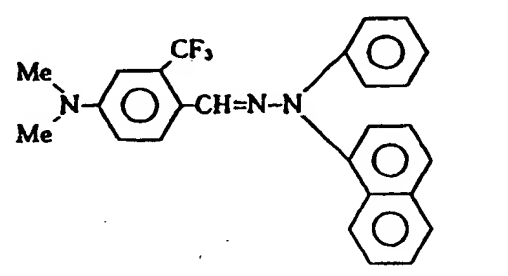
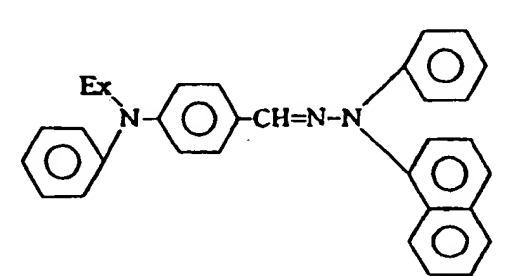
次に、フッ化カーボン系粉体としてフッ化黒鉛15（ダイキン工業製）、休止メモリー対策用化合物として実施例1と同一の化合物、電荷輸送物質として第4表に示す化合物、及び結着剤バインダーとしてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）を準備した。

第 4 表

電荷輸送物質No.	酸化電位(V)	構 造
1	0.57	
2	0.47	

23

24

電荷輸送物質No	酸化電位(V)	構 造
3	0.83	
4	0.75	
5	0.65	

以下、電荷輸送物質20部、バインダー20部を用い実施例1と同様な方法により第4表に挙げた電荷輸送物質を用い感光体を製造した。フッ化黒鉛粉体の添加量は2部であり、休止メモリー対策用

化合物の添加量は0.2部である。

以上の感光体について実施例1と同様に評価した結果を第5表に示す。

第 5 表

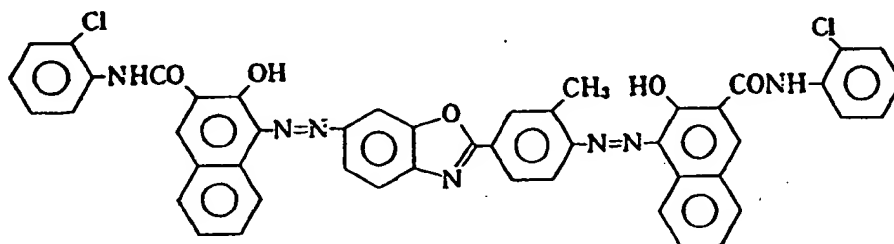
感光体No	電荷輸送物質No	電 位 変 動 $\Delta V_b / \Delta V_L / \Delta V_s$ (V)	感光体の削れ ( $\mu\text{m}$ )	休止メモリー	
				画像濃度変化	$\Delta V_b$ (V)
17	1	+10/+120/+60	2.5	なし	-10
18	2	+20/+200/+120	2.3	なし	-10
19	3	-40/+50 /+30	2.0	なし	-20

感光体No	電荷輸送物質No	電位変動 $\Delta V_0 / \Delta V_L / \Delta V_R (V)$	感光体の割れ ( $\mu m$ )	休止メモリー	
				画像濃度変化 $\Delta V_0 (V)$	
20	4	-50 / +50 / +40	3.0	なし	-10
21	5	+10 / +60 / +30	3.5	なし	-10

表より明らかなように電荷輸送物質の酸化電位が0.6Vより低いものは休止メモリーに関しては優れているが、電位変動が酸化電位0.6Vより高いものを使用した場合に比べて大きいことがわかる。

#### 実施例 4

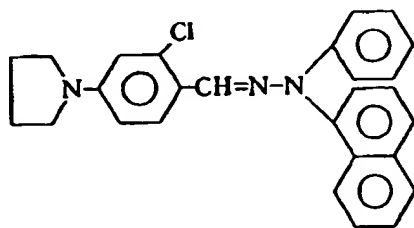
\* 80φ×360mmのアルミニウムシリンダーを導電性支持体とし、これにポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-8000東レ製）の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、1μm厚の下引き層を設けた。次に下記構造式のジスアゾ顔料を10部



ポリビニルブチラール樹脂（商品名：エスレックBXL、積水化学製）6部およびシクロヘキサノン100部をガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。

この分散液にテトラヒドロフラン50~100部を加えて下引き層上に塗布し、100℃、5分間の乾燥をして0.15μm厚の電荷発生層を形成した。

次に、フツ素系樹脂粉体として四フツ化エチレン樹脂粉体（商品名：ルプロンL-2ダイキン工業製）、電荷輸送物質として下記構造式の化合物



（酸化電位0.66V）、休止メモリー対策用化合物として実施例1と同じ化合物、及び結着剤バインダーとしてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）を準備した。以下、電荷輸送物質20部、バインダー20部を用い実施例1と同様な方法により、四フツ化エチレン樹脂粉体の添加量を表面層構成材料（電荷輸送物質+バインダー）に対する重量分率で1.0重量%、10.0重量%、30重量%と3水準に変化させた感光体を製造した。

以上の感光体について実施例1と同様に評価した結果を第6表に示す。

第 6 表

感光体No.	四フッ化エチレン樹脂添加量 (重量%)	電位変動 $\Delta V_D / \Delta V_L / \Delta V_R (V)$	感光体の削れ ( $\mu m$ )	休止メモリー	
				画像濃度変化	$\Delta V_D (V)$
22	1.0	-40/+40/+20	3.5	なし	-20
23	10.0	-20/+50/+20	2.0	なし	-20
24	30.0	-20/+50/+40	2.0	なし	-20
Ref	0	-120/+60/+50	9.0	ややあり	-40

## 実施例 5

実施例 4 と同様にして導電性支持体上に下引き層までを塗布した。次に実施例 1 で用いた電荷輸送物質 15 部、ポリカーボネート Z 樹脂 10 部をジクロルメタン 50 部、モノクロルベンゼン 10 部に溶解した溶液を下引き層上に塗布し、15 $\mu m$  厚の電荷輸送層を形成した。次に実施例 1 で用いたジスアゾ顔料を 4 部、ポリカーボネート Z 樹脂を 10 部、及びシクロヘキサノン 50 部を 1 $\phi$  ガラスビーズを用いたサンドミル装置で 20 時間分散した電荷発生層分散液 1 を形成した。

次に四フッ化エチレン樹脂粉体、分散剤としてフッ素系アクリルオリゴマー、上記ヒドラゾン化合物、ポリカーボネート Z 樹脂を用意した。先ずポリカーボネート樹脂 10 部、ヒドラゾン化合物 4 部、フッ素系アクリルオリゴマー 0.15 部をジクロルメタン 10 部、モノクロルベンゼン 40 部に溶解する。ついでこの中に四フッ化エチレン樹脂粉体 1.5 部を加えステンレス製ボールミルで 40 時間分散した。更にこの液中に実施例 1 で用いた添加剤 0.3 部を添加し電荷輸送層液 1 を調製した。この電荷発生層分散液 1 と電荷輸送層液 1 を混合した塗料を前記電荷輸送層上に塗布し、5 $\mu m$  厚の電荷発生層を形成し、感光体を製造した。

実施例 1 で用いた複写機を正帯電できる様に改造し、この感光体を実施例 1 と同様に評価したが、10 万枚耐久後も電位変動、感光体の削れ、休

止メモリー共に小さく高画質のコピーが得られた。

## 比較例 4

実施例 5 の比較例として添加剤を加えない感光体を製造し、同様の評価を行ったところ 10 万枚後休止メモリーが画像上に現れ、電気的にも  $\Delta V_d$  が -160V と大きく変動した。

## 実施例 6

導電性支持体として 80 $\phi$  × 360mm のアルミニウムシリンダーを用意した。

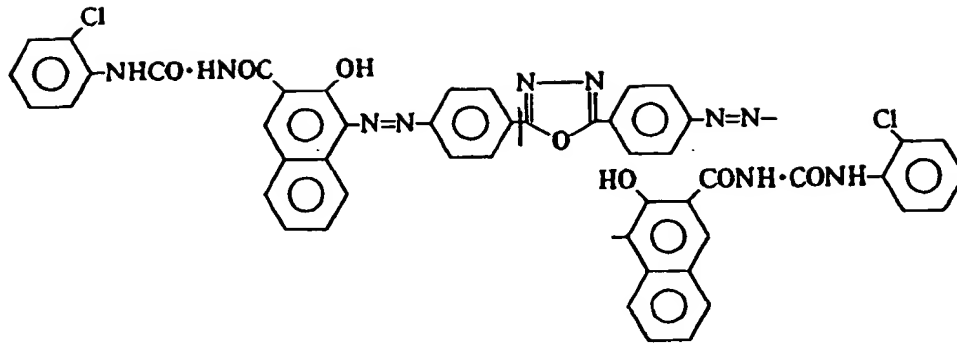
一方、酸化アンチモ 10% を含有する酸化スズを酸化チタンに対して 75 重量% になるように被覆した導電性粉体 100 部をレゾール系フェノール樹脂 100 部及びメタノール 30 部、メチルセロソルブ 100 部より成る溶液に加えボールミル装置でよく分散し塗料とした。この塗料を導電性支持体上に浸漬塗布し 140℃ で 30 分間加熱硬化させ 20 $\mu m$  の導電性下引き層をもうけた。

この上にポリアミド樹脂 (6-66-610-124 元ナイロン共重合体) 1 部および 8-ナイロン樹脂 (メトキシメチル化 6 ナイロン メトキシ化率 30%) 3 部をメタノール 50 部、フタノール 40 部から成る溶剤に溶解させた塗布液を浸漬法で塗布し、70℃、10 分間乾燥後 0.5 $\mu m$  厚の下引き層をもうけた。

次に下記構造式のジスアゾ顔料を 10 部

29

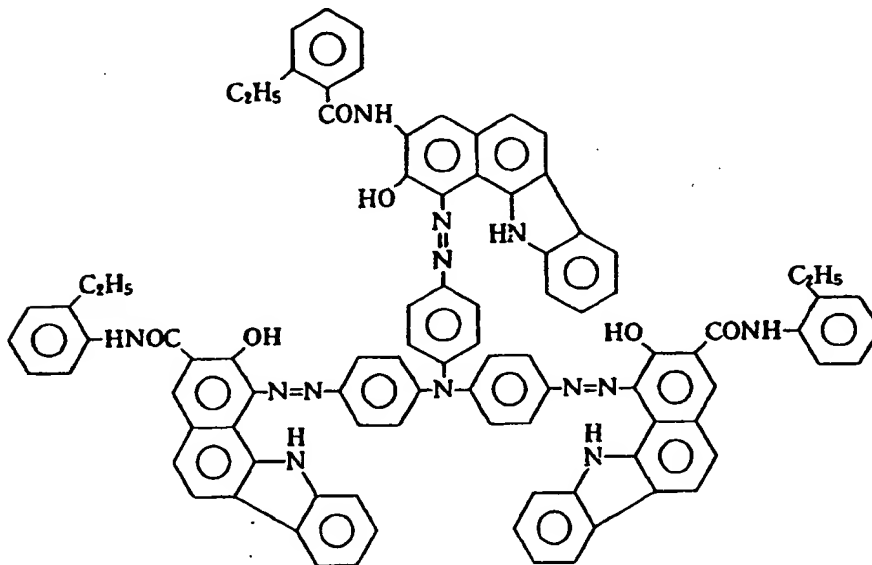
30



ポリビニルベンザール樹脂 6 部及びシクロヘキサ  
ノン50部をガラスビーズを用いたサンドミル装置\*

\*で20時間分散した (分散液 1)。

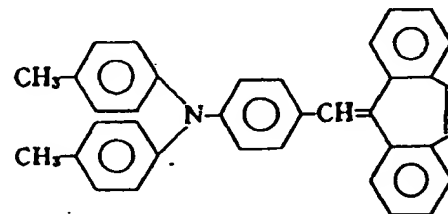
次に下記構造式のトリシアゾ顔料を10部、



ポリビニルベンザール樹脂 6 部及びシクロヘキサ  
ノン50部をガラスビーズを用いたサンドミル装置  
で20時間分散した (分散液 2)。

この分散液 1 を30部、分散液 2 を10部混合し、  
更にテトラヒドロフランを50~60部加えて上記下  
引き層上に塗布し100℃ 5 分間の乾燥して0.25μm  
厚の電荷発生層を形成した。

次に、フッ素系樹脂粉体として四フッ化エチレン  
樹脂粉体、その分散助剤としてフッ素系アクリ  
ルオリゴマー電荷輸送物質として下記構造式の化  
合物 (酸化電位0.81V)、休止メモリ対策用化



物として実施例 1 と同一の化合物、及び結着剤バ  
インダーとしてビスフェノール Z 型ポリカーボネ  
ート樹脂を準備した。以下実施例 1 と同様な方法  
で感光体を製造し、同様な評価を行った。結果を  
第 7 表に示す。



31

第 7 表

	電位変動 $\Delta V_0 / \Delta V_L / \Delta V_R (V)$	感光 体の 削れ ( $\mu m$ )	休止メモリー	
			画像濃 度変化	$\Delta V_0$ (V)
実施例5	-30/+20/+10	1.5	なし	-10

実施例1と同様本感光体は10万枚耐久後も電位変動、表面層の削れ共に小さく、休止メモリーも

32

生じず実用上高耐久性を示しているものである。

〔発明の効果〕

以上のように、滑材粉体と、酸化電位が0.5V以上の電荷輸送物質と、特定構造を有する化合物を含有する本発明になる電子写真感光体によれば、電子写真物性的および機械的な耐久性に優れ、常に安定した高品質の画像を得ることができる。